

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2985968号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月6日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月1日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/038
H 0 1 L 21/027

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/038
H 0 1 L 21/30
6 0 1
5 0 2 R

請求項の数6 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-177655
(22) 出願日 平成2年(1990)7月6日
(65) 公開番号 特開平3-75652
(43) 公開日 平成3年(1991)3月29日
審査請求日 平成9年(1997)6月27日
(31) 優先権主張番号 3 7 6 7 1 3
(32) 優先日 1989年7月7日
(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(73) 特許権者 999999999
ローム アンド ハース カンパニー
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19106
-2399 フィラデルフィア、インディペン
デンス モール ウェスト 100
(72) 発明者 カレン アン グラジアノ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ウ
オーリントン、ウィロウ レーン 162
(72) 発明者 ロバート ジェームス オルセン
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ラ
ンズデール、ドンナ ブレース 1290
(74) 代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

審査官 山鹿 勇次郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された感度の酸硬化性フォトレジスト

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】改良された貯蔵期間を有するメラミン樹脂含有フォトレジストであって、フォト酸発生剤、83重量%以上のヘキサメトキシメチルメラミンモノマーを含むメラミン樹脂、および酸触媒反応においてメラミンと反応する樹脂との混合物を含み、前記メラミン樹脂が、ヘキサメトキシメチルメラミンモノマーの自己縮合を促進するメラミン樹脂中の合成副産物及び不純物を、液体レジストの貯蔵中のオリゴマー化の程度を減少させるために十分な程度まで除去された精製された生成物であることを特徴とするフォトレジスト。

【請求項2】メラミン樹脂が蒸留されたヘキサメトキシメチルメラミンである、請求項1記載のフォトレジスト。

【請求項3】83重量%以上のヘキサメトキシメチルメラ

2

ミンモノマーを含むメラミン樹脂を、フォト酸発生剤、および酸触媒反応においてメラミンと反応する樹脂と混合し、得られた混合物を基体に塗布することを含む、高感度のフォトレジスト組成物を基体上に形成する方法であって、前記メラミン樹脂が、ヘキサメトキシメチルメラミンモノマーの自己縮合を促進するメラミン樹脂中の合成副産物及び不純物を、液体レジストの貯蔵中のオリゴマー化の程度を減少させるために十分な程度まで除去された精製された生成物であることを特徴とする方法。

【請求項4】ヘキサメトキシメチルメラミンモノマーの含量が87重量%以上である、請求項3記載の方法。

【請求項5】ヘキサメトキシメチルメラミンモノマーの含量が89重量%以上である、請求項3記載の方法。

【請求項6】メラミン樹脂が蒸留されたヘキサメトキシメチルメラミンである、請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

架橋剤としてメラミン樹脂を含む酸硬化性フォトレジストの組成物は、例えば公告されたヨーロッパ特許出願 85303807・3、87300220・8 及び 87300219・0 において開示された。これらの特許出願は、ノボラックまたはポリビニルフェノールのような樹脂及びフォト酸発生剤

(photoacid generator) に加えて架橋剤としてメラミン樹脂のようなアミノプラストを含む酸硬化性樹脂を含有するフォトレジストを開示している。フォト酸発生剤 (photoacid generator) は活性化波長 (activating wavelength) に露光されると感応して酸を発生する。酸は酸硬化用樹脂の成分の間で反応を開始させる。これらの出願の中で有効であると開示されているメラミン樹脂には、サイメール (Cymel) 303 を含む。それはモノマーの二量体及び三量体のみならずヘキサメトキシメチルメラミン樹脂モノマーも含むメラミン樹脂で工業的に利用されている。

ヘキサメトキシメチルメラミン (HMMM) はコーティングの組成物として用いられてきたが、サイメール (Cymel) の商品名で例えばサイメール (Cymel) 303、サイメール (Cymel) 300 等のようないろいろな純度の製品を市販しているアメリカンシアナミド株式会社 (American Cyanamid Company) によって工業的に供給されている。当該技術は試薬がサイメール (Cymel) のような工業的な樹脂である時、ヘキサメトキシメチルメラミンを用いて行なわれたといわれる実験の開示を含む。そのサイメール (Cymel) 樹脂のような工業的に供給されているメラミン樹脂材料は、非常に多くの二量体、三量体、四量体及び汚染物質のような不純物を含む。サイメール (Cymel) 300 のサンプルのゲル浸透クロマトグラフィーは、ヘキサメトキシメチルメラミンの高純度の特定の型を明らかにしている。モノマー含量: 74-79 重量%; 二量体含量: 16-19 重量%, 三量体含量: 4-7 重量%。

リトグラフポテンシャルはフォトレジスト組成物の予期したリトグラフの成果の一つの尺度である。リトグラフポテンシャルは数値として表され、レジストの露光されない面積の溶解速度をレジストの露光した面積の溶解速度で割った商の常用対数 (\log_{10}) に等しい。リトグ *

*ラフポテンシャルは、露光放射線の特別な波長の線量に感応して露光した面積で観察された反応の程度を表現したものである。低くなった溶解速度は、現像溶液による除去 (removal) に応じて樹脂の抵抗が増大していくのを示し、その結果露光放射線に感応する化学反応の程度を測定する尺度として使える。いろいろなレジストの感度は、それらのリトグラフポテンシャルを測定することによって比較できる。与えられた値のリトグラフポテンシャルを作るため露光した波長における低い線量を必要とするレジストは、同じ値のリトグラフポテンシャルを作るため、より高い線量を必要とするレジストより敏感であるといえる。

発明の目的

それゆえにこの発明の目的は、改良された感度を示す酸硬化性フォトレジストを提供することである。

この発明のもう 1 つの目的は、改良された貯蔵期間を有する酸硬化性フォトレジストを提供することである。

発明の要約

この発明は、メラミン樹脂が重量で増加した量のヘキサメトキシメチルメラミンモノマーを含む改良された感度のフォトレジストを提供する。モノマー含量は、83% 以上、ふつうは 87% 以上、好ましくは 89 重量% 以上である。

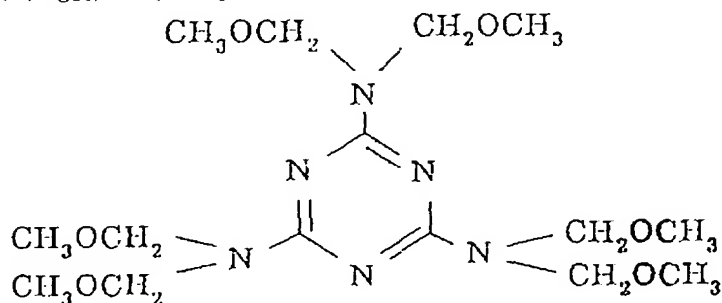
この発明はさらに、メラミン樹脂が合成副産物と汚染物質を除去するため精製された、改良された貯蔵期間を有するフォトレジストを提供する。好ましくは、メラミン樹脂は蒸留したヘキサメトキシメチルメラミン樹脂モノマーである。

発明の詳細な説明

この発明によるレジストは、架橋剤としてメラミン樹脂を含むすでに周知のレジストより改良された感度を示す。出願人らは、レジストのメラミン樹脂成分がヘキサメトキシメチルメラミンモノマーを高い百分率で含む時、フォトレジストの感度が著しく強まることを発見した。

ヘキサメトキシメチルメラミン

ヘキサメトキシメチルメラミンモノマーの構造式は次の如くである。



ヘキサメトキシメチルメラミンの二量体及び三量体は、合成副産物としてまたは酸触媒の縮合反応によりか

りの割合で作られ、また工業製品中に存在する。

出願人らは、多くのモノマーのヘキサメトキシメチル

メラミン含有のメラミン樹脂架橋剤を含むフォトレジストは、すでに周知のメラミン樹脂含有のフォトレジストと比べて、リトグラフポテンシャルで測定した時、改良した感度を有することを発見した。この発明によるフォトレジストは、ヘキサメトキシメチルメラミン樹脂のモノマーを87重量%以上有するメラミン樹脂を含む。好ましいヘキサメトキシメチルメラミンのモノマーの量は、メラミン樹脂の全重量を基にして約89から約100%である。

レジストはさらに、酸触媒反応におけるメラミン樹脂とフォト酸発生剤が反応する樹脂を含む。フォト酸発生剤とは露光放射線の波長に感応して酸を発生したり又は放出する (release) 化合物である。ふさわしい樹脂とフォト酸発生剤とは、米国出願第369, 438号及び第048, 998号に述べられたものを含み、普通にはここで両方の参考資料を一つにした開示を発表した。

他のメラミン樹脂含有のフォトレジストの感度を改善するため、ヘキサメトキシメチルメラミンのモノマー含量の多いものを使用することはこの発明の範囲内であると考えらるべきである。メラミン樹脂と他の樹脂との硬化反応を開始させるため、酸硬化性樹脂システムまたは異なる光増感剤の成分としてヘキサメトキシメチルメラミンに加えてさらに樹脂を使用することは、この発明の範囲外にフォトレジストをもたらすと解釈すべきではない。

ヘキサメトキシメチルメラミンの製造方法は周知であり、例えば米国特許第3, 322, 762号及び第3, 488, 350号に述べられており、ヘキサメトキシメチルメラミンを含むメラミン樹脂は、例えばアメリカンサイアナミド株式会社 (American Cyanamid Company) からサイメール (Cymel) の商品名で市販され利用されている。純度の高いモノマーは、工業的に利用されている材料から例えばバッチ蒸留により回収され得る。蒸留による精製は、オリゴマー及び遊離のメチロール基を含んでいるような不完全に置換された化合物のような合成の副産物を除去する。

蒸留はさらに、金属触媒残渣及び水のような汚染物質を除去する。精製したヘキサメトキシメチルメラミンを含むレジストは、商業的に得られているメラミン樹脂を含むレジストに対して改善された貯蔵期間を有することが観察された。精製されたヘキサメトキシメチルメラミンを含むレジストの貯蔵期間が改善されたのは、ヘキサメトキシメチルメラミンに自己縮合を起させる不純物が除去された結果だと考えられる。貯蔵期間の問題は、精製されたヘキサメトキシメチルメラミン樹脂中で水を精製サンプルの中に再導入し、次いでノボラックの存在下に貯蔵することによって実験的に起こさせ得るということとは成分の研究でわかった。

下記の実施例はこの発明の観点を中心に具体的に説明するために提供されるもので、それらはここに開示された発明の範囲を限定するものとして解釈されるべきもの

ではない。そしてその明細書と特許請求範囲の中においてさらに完全に述べる。

実施例

別段の陳述がないかぎり、レジスト溶液はウエハー上に毎分3000回転でスピン塗布し、塗布されたウエハーはホットプレート上、1分間80°Cで予備焼付け (prebake) を行い、ホットプレート上、1分間115°Cで後焼付け (post bake) を行い次いで0.27Nのシップレイ (Shipley) MF-322テトラメチルアンモニウム水酸化物を用いて現像 (develop) を行った。

実施例 1 精製ヘキサメトキシメチルメラミンの製法

サイメール (Cymel) 300メラミン樹脂 (アメリカンサイアナミド株式会社 (American Cyanamid Company) は真空単蒸留で15.2cmのビグローカラム (Vigreux Column) を用い、

ヘッド温度 (head temperature) を249-253°Cに保ち、蒸気凝縮器を用い留分を集めて精製した。製品はゲル浸透クロマトグラフィー (Gel Permeation Chromatography) で分析した。99%のヘキサメトキシメチルメラミンを含有していた。

実施例 2 精製ヘキサメトキシメチルメラミンレジストと周知の酸硬化性レジストとの比較

2つのレジスト溶液を次の製剤法 (formulation) により製造した。60gのクレゾールノボラック、273gのマイクロポジットシンナーA型 (Microposit Thinner Type A) セロソルブアセテート (シップレイ株式会社 (Shipley Company))、1.73gのトリス (2,3-ジブプロモプロピル) レイシアヌレート、及び9gのメラミン樹脂。最初のレジスト、比較例Aではメラミン樹脂はサイメール (Cymel) 303である。2番目のレジスト、実施例2ではメラミン樹脂は、99重量%以上のモノマーを含むヘキサメトキシメチルメラミンの蒸留サンプルである。0日目に、これらのレジストのサンプルをウエハー上に塗布し254ナノメートル (nm) で露光させ現像速度モニター (Development Rate Monitor) を用い現像した。2つのレジストの他のサンプルは50°Cで4, 7及び14日間加熱熟成 (aged)、間隔の終りにサンプルはウエハーの上に塗布し、露光させ現像速度モニター (Development Monitor) を用いて現像した。

実施例2のレジストは、驚いたことに0日目の比較例Aの感度をこえて増大したことを示し、実施例2のレジストは、4, 7及び14日の加熱熟成 (heataging) の後、感度はほとんど減少していないことを示した。比較例Aのレジストは、0日目で感度ははるかに劣るが、貯蔵試験の間にその感度はさらに劣化することを示した。

実施例 3

レジストは同じ割合のノボラック、フォト酸発生剤及びメラミン樹脂を用い、メラミン樹脂の成分を変えるだけで製造した。標準溶液は次の溶液を混合して製造した。103.18gのセロソルブアセテート溶媒中のクレゾー

ルノボラック（30%固体）溶液、68.78gの追加のセロソルブアセテート溶媒、及び0.923gのトリス（2,3-ジブプロモプロピル）イソシアヌレートフォト酸発生剤。試験サンプルは標準溶液から25gを分取し、これに0.655gのメラミン樹脂を加えて作った。いろいろなサンプルに用いたメラミン樹脂は、75重量%のモノマーを含有したサイメール（Cymel）300樹脂のサンプル、99重量%以上のモノマーを含有した蒸留ヘキサメトキシメチルメラミンのサンプル及びこれらの2つの原料のブレンドを用いて製造した。予備の試験では、メラミン樹脂中のモノマー含有量は、約75, 81.25, 87.5, 93.75及び100重量%のヘキサメトキシメチルメラミンモノマーを有するメラミン樹脂を含んだレジストを作るため、サイメール（Cymel）300、蒸留したヘキサメトキシメチルメラミン及びこれら *

TABLE 1

実施例 No.	メラミン樹脂の モノマー含量 (重量%)	リトグラフポテンシャル 線量: 0.234 mJ/cm ²
1	75.0	0.20
2	81.25	0.20
3	83.0	0.25
4	85.0	0.26
5	87.0	0.26
6	87.5	0.28
7	89.0	0.29
8	92	0.36
9	93.75	0.43
10	100	0.80

他の点では全く同一のレジスト材料の成果は、メラミン樹脂のヘキサメトキシメチルメラミンモノマー含量が約83%に増加したときその感度が驚く程度改良されたことを、そしてメラミン樹脂のヘキサメトキシメチルメラミンモノマー含量が約87重量%より多い所から、好ましくは約89重量%より多い所から、約100重量%のヘキサメトキシメチルメラミンモノマー含量までに増加するにつれて、もっと速やかに増大したことを、そのデータは示している。

実施例 4

2つの溶液は次の製剤法により製造した。51.59gのセロソルブアセテート中のクレゾールノボラック（30%固体）溶液、34.39gの追加のセロソルブアセテート、及び2.33gのメラミン樹脂。最初の溶液、比較例Bでは、メラミン樹脂はサイメール（Cymel）303（アメリカンサイアミド（American Cyanamid））であった。第2の溶液、実施例4では、メラミン樹脂は精製ヘキサメトキシメチルメラミン（～100%モノマー）であった。実験サンプルは15gをこれら2つの溶液の1つから分取し、フ

* 2つの樹脂のブレンドを用いて25/75、50/50及び75/25の割合に製造した5つのレジストサンプルとしていろいろと変えた。

これらのレジストはウエハーの上に塗布、露光し、現像速度モニター（Development Rate Monitor）を用いて現像され、リトグラフポテンシャルを測定した。その結果、87.5重量%及びそれ以上のヘキサメトキシメチルメラミン含量を有するメラミン樹脂を用いて作ったレジストの感度がかなり改良されていることを示した。83, 85, 87, 89及び92重量%のヘキサメトキシメチルメラミン含量を有するメラミン樹脂を含んだ2番目のレジストのセットは、上のようにして作り、加工した。そして2つのセットの実験結果は下の第1表に示す。

フォト酸発生剤として0.039gの1,1-ビス（p-クロロフェニル）、1-クロロ、2,2,2-トリクロロエタンをさらに加えて製造した。レジストはウエハー上に塗布し、254nm（ナノメーター）で1mJ/cm²の線量に露光し、現像速度モニター（development rate monitor）を用いて現像した。データは、周知のサイメール（Cymel）含有の比較例Bのレジストに比較して精製ヘキサメトキシメチルメラミンを含有する実施例4のレジストのリトグラフポテンシャルにおいて約2倍増以上の増加を証明した。

40

実施例 5 ポリビニルフェノールレジスト中の蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン

レジストは次のものを混合して製造した。203.5gのポリビニルフェノールのビスー（2-メトキシエチル）エーテル（“ジグライム”）（diglyme）30%溶液、6gの蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン（～99%モノマー）；1.75gのトリス（2,3-ジブプロモプロピル）イソシアヌレート；及び135.6gのジグライム。レジストはウエハー上に毎分4000回転（rpm）でスピン塗布し（spin-coat）、80℃で1分間予備焼付け（prebake）を行い、次

50

いで254ナノメートル (nm) でHTG露光具 (exposure tool) を用い露光した。露光したレジストは1分間、115°Cで後焼付け (post-bake) を行い、0.12Nのテトラメチルアンモニウム水酸化物で現像速度モニター (Develop Rate Monitor) を用い現像し、リトグラフポテンシャルカーブを作成した。そのカーブはそのレジストの大変すぐれた感度を証明した。

実施例6 電子ビーム (E-beam) レジストにおける蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン

レジストは、16.5gのメタークレゾールノボラック樹脂、1.9gのトリス (2,3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート、2.47gの蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン (99%モノマー) 及び75gのマイクロポジットシンナーA型 (Microposit Thinner TypeA) のセロソルブアセテート (シップレイ株式会社) (Shipley Company) を混合して製造した。そのレジストはウエハーの上に毎分4000回転でスピン塗布 (Spin-coat) し、80°Cで1分間予備焼付け (prebake) し、次いで20KeVでケンブリッジ電子ビーム露光具 (Cambridge electron beam exposure tool) を用いて露光した。露光したレジストは1分間115°Cで後焼付け (post-bake) を行い、1秒につき300Å *

*の速度で4分間テトラメチルアンモニウム水酸化物現像剤を用い現像した。この実験は電子ビーム (E-beam) レジストにおける精製ヘキサメトキシメチルメラミンの使用を示した。

実施例7 X線レジストにおける蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン

レジストは、66gのメタークレゾールノボラック樹脂、15.2gのトリス (ジブロモプロピル) イソシアヌレート、9.9gの蒸留ヘキサメトキシメチルメラミン (99%モノマー)、及び75gのシンナーA (Thinner A) (シップレイ株式会社) (Shipley Company) を混合して製造した。そのレジストはウエハーの上に毎分3500回転 (rpm) でスピン塗布 (spin-coat) し、80°Cで1分間予備焼付け (prebake) し、パラジウム点源X線露光具 (palladium pointsource X-ray exposure tool) を用い露光した。露光したレジストは1分間115°C後焼付け (post-bake) を行い、1秒につき500Åの速度で8分間テトラメチルアンモニウム水酸化物現像剤 (developer) を用いて現像した。この実験はX線レジストにおける精製ヘキサメトキシメチルメラミンの使用を示した。

フロントページの続き

(72)発明者 レオナード エドワード ボウガン, ジュニア
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 ハーレイズビル, モイヤー ロード 325
(72)発明者 スーザン エリザベス アンダーソン
マックイルネイ
アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 エックストン, ノース プラム ポイント
ドライブ 603

(56)参考文献 特開 昭57-84451 (J P, A)
特開 昭59-113435 (J P, A)
特開 昭60-39642 (J P, A)
特開 平1-293339 (J P, A)
特公 昭44-23044 (J P, B1)
特公 昭47-1390 (J P, B1)

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁶, D B名)
G03F 7/00 - 7/18